

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-215797

(43)Date of publication of application : 04.08.2000

(51)Int.Cl.

H01J 9/02

H01J 11/02

(21)Application number : 11-014885

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.01.1999

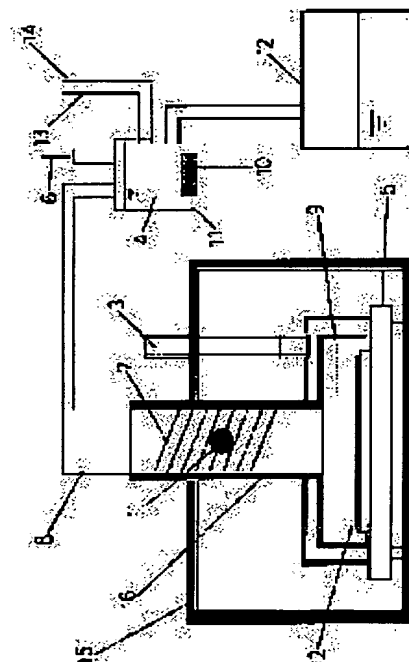
(72)Inventor : TANABE HIROSHI  
ARAI YASUSHI  
SAWADA KAZUYUKI

## (54) THIN FILM FORMING METHOD AND ITS DEVICE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thin film forming method and a device, capable of forming, in a low cost, a high quality protection film for protecting a dielectric of a plasma display panel.

**SOLUTION:** Liquid raw material 4 comprising an organic metal compound containing a magnesium oxide precursor and one or more kinds of organic matter is atomized by an ultrasonic piezoelectric transducer 10 in an atomization vessel 11 to produce atomized fine particles. The atomized fine particles having atomized ultrafine particle sizes are supplied into a reaction vessel 15 in a normal pressure through a supply nozzle 16 by being carried by a carrier gas 6, and a temperature control of the atomized fine particles is executed by a temperature control heater 7. The atomized fine particles are supplied under a normal pressure to a body to be treated 2 retained in the heated state in the reaction vessel 15, and a magnesium oxide layer is formed on the body to be treated 2 without using a vacuum vessel.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]



[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-215797

(P2000-215797A)

(43) 公開日 平成12年 8 月 4 日 (2000. 8. 4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 J 9/02		H 0 1 J 9/02	F 5 C 0 2 7
11/02		11/02	B 5 C 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-14885

(22) 出願日 平成11年 1 月 22 日 (1999. 1. 22)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 田辺 浩

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 新井 康司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100080827

弁理士 石原 勝

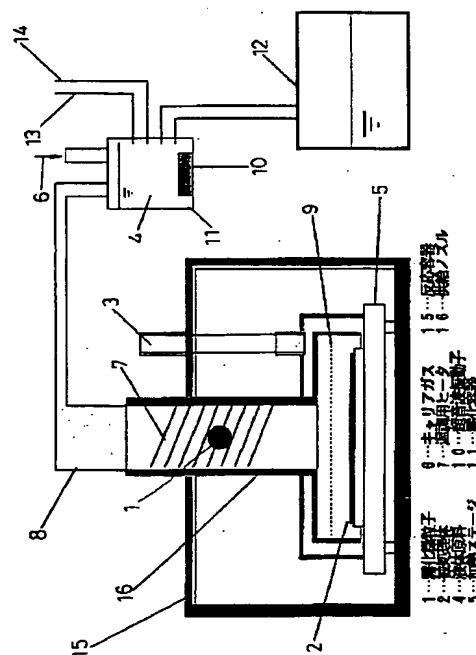
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 プラズマディスプレイパネルの誘電体を保護する良質の保護膜を低コストで形成できる薄膜形成方法及び装置を提供する。

【解決手段】 酸化マグネシウム前駆体と少なくとも 1 種類以上の有機物とを含んだ有機金属化合物からなる液体原料 4 を霧化容器 1 1 で超音波振動子 1 0 にて霧化して霧化微粒子を生成し、霧化された超微粒径の霧化微粒子をキャリアガス 6 に乗せて供給ノズル 1 6 を通して常圧の反応容器 1 5 内に供給するとともに温調用ヒータ 7 にて霧化微粒子の温度制御を行い、反応容器 1 5 内で加熱状態で保持されている被処理体 2 に常圧下で霧化微粒子を被処理体 2 に供給し、真空容器を用いずに被処理体 2 上に酸化マグネシウム層を形成するようにした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 マグネシウム成分を含んだ有機化合物からなる液体原料によって、被処理体上に酸化マグネシウム層を形成することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 2】 酸化マグネシウム前駆体と少なくとも 1 種類以上の有機物とを含んだ有機金属化合物からなる液体原料を霧化して霧化微粒子を生成し、温度調整手段にて又は雰囲気中に供給した不活性ガス等にて霧化微粒子の温度を制御し、この霧化微粒子を常圧下で被処理体に供給して被処理体上に酸化マグネシウム層を形成することを特徴とする請求項 1 記載の薄膜形成方法。

【請求項 3】 酸化マグネシウム層が形成された被処理体を常圧の反応容器に収容し、反応容器内の被処理体の酸化マグネシウム層表面に光スペクトルエネルギーを供給して、酸化マグネシウム層の膜構造を改質することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の薄膜形成方法。

【請求項 4】 酸化マグネシウム前駆体と少なくとも 1 種類以上の有機物とを含んだ有機金属化合物からなる液体原料を霧化して霧化微粒子を生成する手段と、霧化微粒子の温度制御を可能とする手段と、この霧化微粒子を常圧下で被処理体に供給して被処理体上に酸化マグネシウム層を形成する手段とを備えたことを特徴とする薄膜形成装置。

【請求項 5】 常圧の反応容器と、この反応容器内で被処理体を加熱状態で保持する手段と、超音波による微粒化法により液体原料を霧化する超音波発信手段と、霧化された超微粒径の霧化微粒子を被処理体に供給するためのキャリアガスを反応容器内へ供給する手段と、霧化微粒子を被処理体に供給する過程で温度制御する手段とを備えたことを特徴とする請求項 4 記載の薄膜形成装置。

【請求項 6】 酸化マグネシウム層が形成された被処理体を収容可能な常圧の反応容器と、反応容器内の被処理体の酸化マグネシウム層表面に光スペクトルエネルギーを供給して酸化マグネシウム層の膜構造を改質する手段とを備えたことを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の薄膜形成装置。

【請求項 7】 常圧の反応容器内で被処理体を加熱状態で保持する手段と、この被処理体に形成された酸化マグネシウム層の雰囲気酸が酸化または還元性雰囲気ガス空間に制御されるように反応容器内にガスを供給する手段と、この雰囲気ガス中で酸化マグネシウム層に紫外線等の光スペクトルエネルギーを照射し、膜中の酸素欠損状態を促進させることによって薄膜膜構造ネットワークの組成制御して薄膜改質を行う手段とを備えたことを特徴とする請求項 6 記載の薄膜形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、薄膜形成方法及び装置に関し、特に表示デバイスなどに用いるプラズマディスプレイパネル（ガス放電表示パネルまたは DDP と

も呼ぶ）を製造する場合において誘電体層を保護するための保護膜を形成するのに好適に利用される薄膜形成方法及び装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 交流駆動型のプラズマディスプレイパネルでは、放電によるイオン衝撃から誘電体層を保護するために保護膜が設けられている。この保護膜には一般に酸化マグネシウム (MgO) 膜が用いられている。

【0003】 一方、プラズマディスプレイパネルの駆動電圧は、素子構造や封入ガス等の多くの要因によって決定されるが、その要因の一つとして、放電空間に接する保護膜の 2 次電子放出係数がある。この 2 次電子放出係数が大きい程低電圧で駆動することができる。酸化マグネシウムからなる保護膜は、2 次電子放出係数が大きく、このような観点から保護膜に適している。

【0004】 従来は酸化マグネシウム膜からなる保護膜を形成する場合に、電子ビームを利用した電子エネルギーの照射により、真空中の酸素雰囲気中で蒸着源を蒸発させることで、誘電体層の表面に配向性をもった結晶性酸化マグネシウム薄膜を堆積する手法が一般に採用されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、プラズマディスプレイパネルの表示画面を大きくしようとする場合には、大面積の基板が必要であり、それに伴ってこの基板を収納した上で酸化マグネシウム保護膜を形成するために、大型の真空容器が必要になる。

【0006】 また、電子ビーム蒸着法は物理現象を利用した薄膜形成方法であるため、形成膜の膜質向上には限界があり、膜構造制御が困難である。

【0007】 このため、低消費電力化に向けた保護膜の高機能化に対応することが難しく、また大型の真空容器が必要となり、製造装置コストが非常に割高になるという問題がある。

【0008】 酸化マグネシウム保護膜を用いたプラズマディスプレイパネルの駆動電圧に関して、パネルを大型化した場合には消費電力の観点からさらに低電圧化を図る必要がある。従って、駆動電圧が低くしかも発光効率の大きな交流駆動型のプラズマディスプレイパネルを形成するための保護膜を低コストで形成する技術が望まれていた。

【0009】 本発明は、上記従来の状況に鑑み、プラズマディスプレイパネルの誘電体を保護する良質の保護膜を低コストで形成できる薄膜形成方法及び装置を提供することを目的としている。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の薄膜形成方法は、マグネシウム成分を含んだ有機化合物からなる液体原料によって、被処理体上に酸化マグネシウム層を形成するものであり、液体原料によって酸化マグネシウム層

を形成することによってその処理を常圧の反応容器内で行うことができ、被処理体が大型になってもそれに合わせて常圧の反応容器を大きくするだけで足り、大型の真空容器を用いる必要がないので、保護膜形成の簡便化、高生産性化、低コスト化を達成できる。

【0011】また、酸化マグネシウム前駆体と少なくとも1種類以上の有機物とを含んだ有機金属化合物からなる液体原料を霧化して霧化微粒子を生成し、温度調整手段にて又は雰囲気中に供給した不活性ガス等にて霧化微粒子の温度を制御し、この霧化微粒子を常圧下で被処理体に供給して被処理体上に酸化マグネシウム層を形成すると、酸化マグネシウム層を形成するための材料からなる霧化微粒子が常圧下で被処理体に供給され、したがって被処理体が大型になってもそれに合わせて常圧の反応容器を大きくするだけで足り、低コスト化を図れ、また霧化微粒子の温度制御を行うことにより、有機マグネシウム化合物材料の空間中での少なくとも1種類以上の溶媒成分の脱離、蒸発を促進させるとともに、被処理体表面での有機マグネシウム化合物材料の化学反応を促進し、霧化された微粒子状態の液体の被処理体表面での吸着反応を効率的に促進させることができる。

【0012】また、酸化マグネシウム層が形成された被処理体を常圧の反応容器に収容し、反応容器内の被処理体の酸化マグネシウム層表面に光スペクトルエネルギーを供給して、酸化マグネシウム層の膜構造を改質すると、液体材料により形成された薄膜の結晶構造や膜中酸素欠損及びエネルギー準位を制御できる。

【0013】また、本発明の薄膜形成装置は、酸化マグネシウム前駆体と少なくとも1種類以上の有機物とを含んだ有機金属化合物からなる液体原料を霧化して霧化微粒子を生成する手段と、霧化微粒子の温度制御を可能とする手段と、この霧化微粒子を常圧下で被処理体に供給して被処理体上に酸化マグネシウム層を形成する手段とを備えたものであり、酸化マグネシウム層を形成するための材料からなる霧化微粒子を常圧下で被処理体に供給でき、したがって被処理体が大型になっても常圧の反応容器を大きくするだけで足り、保護膜の形成に際しての簡便性、高生産性、低コスト化を図れ、また霧化微粒子の温度制御が可能であるので、有機マグネシウム化合物材料の空間中での少なくとも1種類以上の溶媒成分の脱離、蒸発を促進させるとともに、被処理体表面以外での有機マグネシウム化合物材料の化学反応を抑制し、霧化された微粒子状態の液体の被処理体表面での吸着反応を効率的に促進させることができる。

【0014】また、常圧の反応容器と、この反応容器内で被処理体を加熱状態で保持する手段と、超音波による微粒化法により液体原料を霧化する超音波発信手段と、霧化された超微粒径の霧化微粒子を被処理体に供給するためのキャリアガスを反応容器内へ供給する手段と、霧化微粒子を被処理体に供給する過程で温度制御する手段

とを備えると、反応容器内では被処理体が加熱され、また超音波によって霧化された微粒子状の液体がキャリアガスによって反応容器内へ供給される過程で、液体材料に含有する少なくとも1種類以上の有機溶媒成分の脱離、蒸発に必要な熱分解温度制御を行うことによって、被処理体表面での霧化微粒子の吸着反応を促進させ、膜形成過程での膜中への有機成分の取り込みを無くし、不純物成分のない結晶性酸化マグネシウム薄膜を形成することができる。

10 【0015】また、酸化マグネシウム層が形成された被処理体を収容可能な常圧の反応容器と、反応容器内の被処理体の酸化マグネシウム層表面に光スペクトルエネルギーを供給して酸化マグネシウム層の膜構造を改質する手段とを備えると、液体原料により形成された薄膜の結晶構造や膜中酸素欠損及びエネルギー準位を制御することができる。

【0016】また、常圧の反応容器内で被処理体を加熱状態で保持する手段と、この被処理体に形成された酸化マグネシウム層の雰囲気が酸化または還元性雰囲気ガス空間に制御されるように反応容器内にガスを供給する手段と、この雰囲気ガス中で酸化マグネシウム層に紫外線等の光スペクトルエネルギーを照射し、膜中の酸素欠損状態を促進させることによって薄膜膜構造ネットワークの組成制御して薄膜改質を行う手段とを備えると、液体原料により形成された薄膜の結晶構造や膜中酸素欠損及びエネルギー準位を制御することができ、また被処理体が加熱されることにより薄膜の改質が効果的に行われる。

【0017】

30 【発明の実施の形態】以下、本発明の薄膜形成装置をプラズマディスプレイパネルの保護膜の形成装置に適用した一実施形態について図を参照して説明する。

【0018】(第1の実施形態)まず、第1の実施形態について図1を参照して説明する。図1において、15は常圧の薄膜形成用の反応容器であり、内部にはパネルヒータを内蔵した加熱ステージ5が配設されている。この加熱ステージ5上に、保護膜を形成する対象である最大対角50インチのガラス基板などの被処理体2が載置されて保持される。反応容器15には霧化微粒子1を内部に供給するための供給ノズル16が設けられるとともに、霧化微粒子均等分散板9を介して被処理体2に霧化微粒子1を均一に供給するように構成されている。供給ノズル16は霧化微粒子導入管8を介して霧化容器11に接続されている。

【0019】霧化容器11の内部には超音波振動子10が内蔵されるとともに、有機マグネシウム化合物溶液からなる液体原料4が収容され、超音波にて霧化微粒子1を発生させるように構成されている。また、霧化容器11に酸素または不活性ガスからなるキャリアガス6を導入するように構成され、発生した霧化微粒子1を導入さ

れたキャリアガス6に乗せて霧化微粒子導入管8を介して反応容器15に供給するように構成されている。

【0020】霧化容器11の外には自動調合可能なバッファ容器12が接続され、液体原料4はこれら霧化容器11とバッファ容器12とを循環するように構成されている。また、霧化容器11には、液体原料4の濃度を一定に保つために濃度検知計13が設けられている。14は液面センサである。

【0021】供給ノズル16の表面には、この供給ノズル16内部の雰囲気及び霧化微粒子1の温度制御を行うための温調用ヒータ7が設けられている。また、供給ノズル16に付随して、膜形成に寄与しなかった霧化微粒子を外部に排出する均等排気配管3が設けられている。

【0022】以上の構成において、霧化容器11内に貯留された有機マグネシウム化合物溶液からなる液体原料4は、その有機マグネシウム化合物溶液の濃度を一定に保つために濃度検知計13にてその濃度が検知され、自動調合可能なバッファ容器12で一定濃度に調合されてバッファ容器12と霧化容器11の間で循環されている。霧化容器11においては、液体原料4に超音波振動子10によって100KHz～2MHzの超音波振動が付与されることによって、直径10μm以下の超微粒径の状態の霧化微粒子1が発生される。この霧化微粒子1は、霧化容器11内に導入された少なくとも1種類以上の酸素または不活性ガスからなるキャリアガス6により一定の供給速度を保って霧化微粒子導入管8を通して供給ノズル16に搬送される。

【0023】このとき、超微粒径の状態の霧化微粒子1が互いに衝突、凝集、及び蒸気分子の脱離・蒸発を繰り返すことで分子の集合体である核粒子が生成される。この核粒子は、供給ノズル16を通過するときに供給ノズル16表面の温調用ヒータ7により温度コントロールされ、これにより溶媒中に溶解されているマグネシウム化合物の分解温度を越えないようにしながら被処理体2に液状の超微粒径の状態の霧化微粒子1を搬送し、予め加熱保持された被処理体2表面での薄膜形成の反応効率を促進させる。

【0024】本実施形態で使用したマグネシウム化合物溶液では、薄膜形成に必要な被処理体2の温度は500℃以上が必要であり、良好な結晶性を有する薄膜形成には霧化微粒子1の搬送途中での過反応を抑制するために、供給ノズル16の温度を300℃以下に温度制御して被処理体2に供給することが望ましい。

【0025】これにより、被処理体2上に形成される酸化マグネシウム層は、少なくとも1種類以上の成分を解離させて化学量論的な組成を有する構造となる。この方法により形成された酸化マグネシウム層の薄膜のX線回折による膜構造は、(1、0、0)面方位に優先配向し、形成された酸化マグネシウム層の薄膜は結晶構造を有し

ていた。さらに、赤外分光分析による同定では、膜中に有機成分の残さはなく、不純物のない良好な酸化マグネシウムの吸収が認められる。

【0026】また、形成された厚さ0.5μmの酸化マグネシウム層を誘電体保護層として、3電極型放電方式によるプラズマディスプレイパネルに応用したときの放電特性は、放電開始電圧が150Vであり、良好な特性を示した。

【0027】なお、本実施形態では、供給ノズル16内部の霧化微粒子1の温度を300℃以下としたが、液体原料4中の溶媒成分、種類、濃度によっては霧化微粒子1のコントロール温度を300℃以上としてもよい。また、場合によっては、加熱状態の被処理体2の表面を上記下限値の500℃を下回らせ、その上で後処理として焼成を行ってもよい。

【0028】また、本実施形態では温調用ヒータ7にて霧化微粒子1を含むキャリアガス6を加熱して温度コントロールする例を示したが、温調された酸素または不活性ガスから成るキャリアガスを導入して温度コントロールしてもよい。

【0029】(第2の実施形態)次に、第2の実施形態について図2を参照して説明する。本実施形態は上記第1の実施形態により形成された酸化マグネシウム層の薄膜の膜構造結合状態を改質するものである。図2において、17は常圧の薄膜改質用の反応容器であり、図1に示した常圧の薄膜形成用の反応容器15に隣接して設けられて連続処理可能とされるとともに、酸素または還元性気体を導入した状態で紫外線光スペクトルエネルギーを照射し、生成された反応性電離、イオン化生成物が被

処理物2に供給されるように構成されている。

【0030】反応容器17の内部には被処理体2を保持しかつ加熱するための発熱体を内蔵した加熱ステージ24が設けられている。23はキセノンランプから成る紫外線発光源である。加熱ステージ24の周囲には、酸素ガスまたは還元性不活性ガス25を導入するための供給配管18、20が連結されている。19は供給ガスの排気管、21は供給ガスの均等排気を行うための均一排気板である。

【0031】ここで、第1の実施形態により酸化マグネシウム薄膜が形成された被処理体2を、所定の搬送手段(図示せず)により反応容器17に搬入して加熱ステージ24上に設置する。そして、この被処理体2を500℃程度まで加熱保温した後、酸素ガスまたは還元性不活性ガス25を供給配管18より供給するとともに、10～50mmHg程度の背圧をかけ、均一排気板21を介して排気管19より供給ガスの排気を行う。このとき供給するガス流量は2L程度が望ましい。さらに、被処理体2上部に配置された紫外線発光源23—この場合は光源波長185nmのもの—を使用し、300～500Wの電力を投入して照射することによって、形成薄膜の膜構



造や組成、さらには膜中の酸素欠損状態を構築し、膜質制御を行う。

【0032】これにより、被処理体2上に形成された酸化マグネシウム層の薄膜中の結合状態や組成、及び分子の配列を意図的に乱すことによって光学的なエネルギー準位を変化させることができる。

【0033】この方法により形成された酸化マグネシウム薄膜の膜質は、光学ギャップが7.7 eV、X線回折による膜構造は(1, 0, 0)、(1, 1, 0)、

(1, 1, 1)面の何れにも、供給ガスの種類、供給流量、電力量等の条件によって制御可能であった。

【0034】また、形成された厚さ0.5 μmの酸化マグネシウム層を誘電体保護膜として3電極型面放電方式によるプラズマディスプレイパネルに応用したときの放電性能は放電開始電圧が130～140 Vであり、良好な特性を示した。

【0035】なお、本実施形態では、薄膜改質のエネルギー源としてキセノンランプを使用した。他の近赤外線あるいは遠赤外線光源による光照射の形態を付加してもよい。さらに、場合によっては、加熱状態の被処理体2の表面温度を上記約500℃を下回らせ、その上で後処理として焼成を行ってもよい。

【0036】

【発明の効果】本発明の薄膜形成方法及び装置によれば、以上の説明から明かなように、液体材料によって酸化マグネシウム膜を形成するため、その処理を常圧の反応容器内で行うことができ、したがって被処理体が大形になってもそれに合わせて常圧の反応容器を大きくするだけで足り、大型の真空容器を用いる必要がないため、保護膜の形成の際の簡便性、高生産性化、低コスト化を達成できる。

\*【0037】また、液体材料による超微粒径の霧化微粒子の温度コントロールを行うことによって、効率的に有機成分の脱離、蒸発を促進させて被処理体表面以外での溶質成分の過反応を抑制することによって、緻密かつ有機成分のない結晶性を有する高性能な電子放電特性を有する酸化マグネシウム層を形成することができる。

【0038】その結果、交流駆動型のプラズマディスプレイパネルの放電開始電圧、放電維持電圧及び発光効率を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態の薄膜形成装置の縦断面図である。

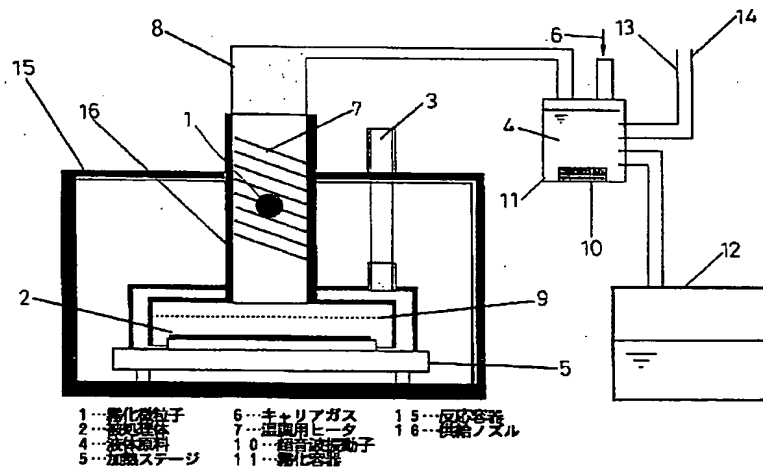
【図2】本発明の第2の実施形態の薄膜改質装置の縦断面図である。

【符号の説明】

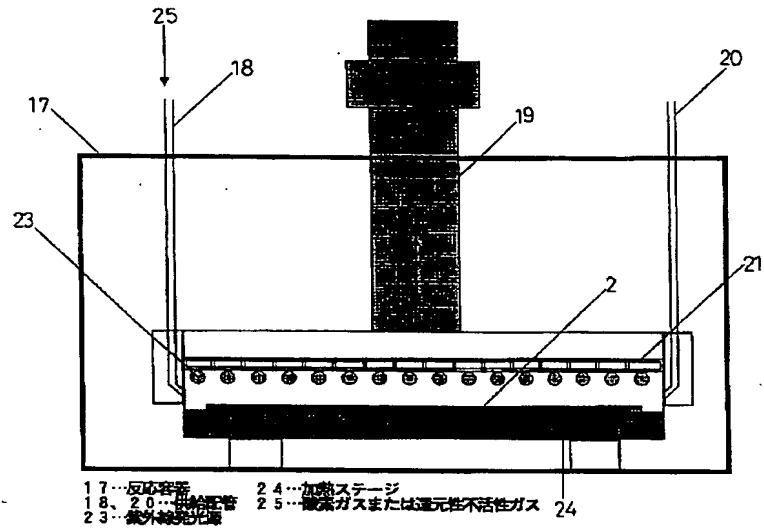
- 1 霧化微粒子
- 2 被処理体
- 4 液体原料
- 5 加熱ステージ
- 6 キャリアガス
- 7 温調用ヒータ
- 10 超音波振動子
- 11 霧化容器
- 15 常圧の反応容器(薄膜形成用)
- 16 供給ノズル
- 17 常圧の反応容器(薄膜改質用)
- 18、20 供給配管
- 23 紫外線発光源
- 24 加熱ステージ
- 25 酸素ガスまたは還元性不活性ガス

\*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 澤田 和幸  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 5C027 AA05 AA07  
5C040 GE07 GE09 JA07 MA23